

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012909002 **Image available**

WPI Acc No: 2000-080838/200007

XRPX Acc No: N00-064102

Electrode group of non-aqueous secondary battery such as lithium secondary battery - includes electrically conductive agent which is applied onto one side of cathode and/or anode so that metal on that surface is precipitated

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11329442	A	19991130	JP 98132441	A	19980514	200007 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98132441 A 19980514

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11329442	A		11	H01M-004/62	

Abstract (Basic): JP 11329442 A

NOVELTY - On one side of the cathode and/or anode, electrically conductive agent is applied. Due to application of this agent, metal on that surface is precipitated.

USE - In non-aqueous secondary battery such as lithium secondary battery.

ADVANTAGE - Facilitates to offer secondary battery that excels in charging and discharging capacity and rate discharge efficiency by applying electrically conductive agent on the one side of anode and cathode. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows sectional drawing of the cylindrical secondary battery.

Dwg.1/1

Title Terms: ELECTRODE; GROUP; NON; AQUEOUS; SECONDARY; BATTERY; LITHIUM; SECONDARY; BATTERY; ELECTRIC; CONDUCTING; AGENT; APPLY; ONE; SIDE; CATHODE; ANODE; SO; METAL; SURFACE; PRECIPITATION

Derwent Class: X16

International Patent Class (Main): H01M-004/62

International Patent Class (Additional): H01M-004/04; H01M-004/58; H01M-010/40

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F; X16-E01C; X16-E01G; X16-E09



829, - 40

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329442

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int. Cl.⁵
H 0 1 M 4/62
4/04
4/58
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/62 Z
4/04 A
4/58
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-132441
(22) 出願日 平成10年(1998) 5月14日

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 綾戸 宏
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量とハイレート放電効率に優れたリチウムイオン型非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を含む正負の電極およびリチウム化合物を含む非水電解質を有する非水二次電池において、該正負電極の少なくとも一方が導電剤を含有し、該導電剤が導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を含む正負の電極およびリチウム化合物を含む非水電解質を有する非水二次電池において、該正負電極の少なくとも一方が導電剤を含有し、該導電剤が導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該導電剤が金属イオンを還元して導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該金属がAu、Ag、Cu、Ni、Cr、Znより選ばれる少なくとも1種類の金属元素である請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該金属の導電剤への析出量が導電剤に対し1重量%以上、500重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項5】 前記導電性物質が炭素材料、金属酸化物、析出させる金属とは異種の金属より選ばれる少なくとも1種類の材料である請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 該負極材料がSnの複合酸化物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料がSi、Ge、Fe、Ti、Nb、W、Vの元素の内、少なくとも1種を含む化合物より選ばれる材料からなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項8】 導電性物質への金属の析出を酸化還元反応による無電解メッキにより行うことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池、特に高容量でハイレート性に優れ、かつサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池に用いる負極材料は、ある程度導電性を有する炭素材料が一般的であり、通常は他の導電剤を混合することなく用いられている。近年、炭素材料よりも放電容量の大きいSn(II)を主体とする複合酸化物やSi化合物が見いだされている。しかし、これらの材料は導電性が低いため、充放電反応を効率良く行わせるために導電剤を添加して電極合剤とする必要がある。これらの導

電剤としては、従来、カーボンブラックやグラファイト微粒子といった炭素材料のほか金属微粉末、発泡金属、有機の導電性化合物などが用いられてきた。二次電池の体積容量密度を上げるためにはこれらの導電剤量をできる限り少なくし、正極活物質あるいは負極材料を多く充填するのが好ましいが、導電剤量が少ない場合、活物質粒子の利用率が下がり、むしろ容量低下をきたしたり、また、ハイレート特性、即ち大電流値で充放電した時の特性が悪化する等といった問題を生じていた。一方、炭素を負極材料に用いた場合は前記のように一般的には導電剤は不要であるが、特開平8 273702公報には、負極材料に金属を担持させることにより、容量やサイクル性に改善の余地があることが示されている。しかし、負極の主成分である負極材料そのものに金属を担持させるにはコストがかかる問題が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池のハイレート特性を改善し、かつ容量およびサイクル寿命を高めることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、導電剤を種々検討した結果、これまで用いられてきた導電剤の表面に金属を析出させることにより、従来の導電剤を用いる場合とは異なり、ハイレート特性、サイクル性と高容量密度を両立させることができ本発明に至った。即ち、本発明の課題は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を含む正負の電極およびリチウム化合物を含む非水電解質を有する非水二次電池において、該正負電極の少なくとも一方が導電剤を含有し、該導電剤が導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする非水二次電池により達成された。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出できる物質を含む正負の電極およびリチウム化合物を含む非水電解質を有する非水二次電池において、該正負電極の少なくとも一方が導電剤を含有し、該導電剤が導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする非水二次電池。

(2) 該導電剤が金属イオンを還元して導電性物質の表面に金属を析出させたものであることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 該金属がAu、Ag、Cu、Ni、Cr、Znより選ばれる少なくとも1種類の金属元素である項1または2に記載の非水二次電池。

(4) 前記導電性物質が炭素材料、金属酸化物、析出させる金属とは異種の金属より選ばれる少なくとも1種類の材料である項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

(5) 該金属の導電性物質への析出量が該導電性物質に対し1重量%以上、500重量%以下である項1~4のいずれかに記載の非水二次電池。

(6) 該金属の導電性物質への析出量が該導電性物質に対し5重量%以上、200重量%以下である項1~4のいずれかに記載の非水二次電池。

(7) 該金属の導電性物質への析出量が該導電性物質に対し10重量%以上、100重量%以下である項1~4のいずれかに記載の非水二次電池。

(8) 該金属が表面を被覆する面積が導電性物質表面の10%以上である項1~7のいずれかに記載の非水二次電池。

(9) 導電性物質への該金属の析出の形態が、導電性物質粒子よりも微細な金属微粒子の析出であり、導電性物質粒子表面に凹凸状に析出していることを特徴とする項1~8のいずれかに記載の非水二次電池。

(10) 析出した該金属微粒子のサイズが10nm以上、200nm以下であることを特徴とする項9記載の非水二次電池。

(11) 析出した該金属の導電剤粒子間での均一性が、被覆している金属微粒子の数または被覆面積の相対変動係数で50%以下であることを特徴とする項1~10のいずれかに記載の非水二次電池。

(12) 該金属を析出させた導電剤の抵抗率が金属を析出させる前の導電剤の抵抗率の2分の1以下であることを特徴とする項1~11のいずれかに記載の非水二次電池。

(13) 負極材料にSn(II)を中心とした複合酸化物を含む項1~12のいずれかに記載の非水二次電池。

(14) 負極材料にSi、Ge、Fe、Ti、Nb、W、Vあるいはこれらの元素を含む化合物より選ばれる少なくとも1種類の材料からなる項1~12のいずれかに記載の非水二次電池。

(15) 正極活物質がLiを含む遷移金属複合酸化物である項1~14のいずれかに記載の非水二次電池。

(16) 導電性物質への金属の析出を酸化還元反応による無電解メッキにより行う項1~15のいずれかに記載の非水二次電池用電極の製造方法。

(17) 還元剤を糖類とし、これと導電性物質とを含む溶液中に金属イオンを含む溶液を添加することを特徴とする項16記載の非水二次電池用電極の製造方法。

(18) 還元剤をデキストリンとし、金属をAgとする項16記載の非水二次電池用電極の製造方法。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のリチウムイオン非水電解質二次電池は、正極活物質、負極材料およびリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成をもち、その正極、負極の少なくとも一方に導電剤として表面に金属を析出させた導電剤を含むことを特徴とし、これにより高容量および優れたハイレート特性とサイクル性を実現したものである。負極材料としてはリチウムイオンを挿入あるいは吸蔵しうる物質、た

とえば炭素材料、錳酸化物、ケイ素あるいはその化合物などを用いることができる。とくに好ましくは、錳酸化物を主体として含む金属複合酸化物が用いられる。また、正極の活物質には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムを代表とする高電位型のリチウム含有金属複合酸化物が用いられる。これらの正極活物質はリチウム含有非水電解液とともに、負極へのリチウムイオンの供給源となつて、ロッキングチェア型二次電池を構成する。

【0007】本発明の電極は、集電体（一般に金属支持体）とその上に塗設された活物質合剤層すなわち活物質粉末、導電剤、結着剤を含む層から成る。この電極の合剤層中に、本発明では、従来の導電剤、たとえば炭素材料導電剤や酸化物系導電剤の粒子あるいは繊維の表面上に金属を析出させた状態で用いられる。本発明のように、従来の導電剤よりも導電性の高い金属を析出させることにより、第1に、導電剤の使用量を最小として電極の体積当り容量を増加することができ、第2に、高電流密度で充放電したときの容量低下を少なくする、すなわちハイレート特性を改善することができ、第3に、電極材料のリチウム挿入放出のサイクルの過程で、活物質粒子と導電剤との接触が不良となつて内部抵抗が増加するといった問題が起こりにくくなり、電池のサイクル寿命を向上させることができる。また、導電剤の表面に金属微粒子を微細な凹凸ができるように析出させると、活物質粒子との間に微細な空隙ができることになり、電解質と活物質との間のLiイオンの拡散がスムーズに起こるようになって、結果としてハイレート特性が改善できる。本発明において、電極は負極であることが好ましい。

【0008】本発明において、導電性物質の表面に金属を析出させる場合の析出は導電剤粒子表面全体の被覆でもよく、また部分的な被覆であってもよい。部分的な被覆には、金属微粒子の付着も含む。上記の目的で本発明において導電剤表面に析出させる金属として好ましいものは、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Zn、Pt、Al、Ti、In、W、Sn、Pbである。これらの中で特に好ましいものは、Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Znであり、さらに好ましくはAu、Ag、Cu、Niである。

【0009】金属を析出させる導電性物質としては従来から用いられている導電剤、たとえば炭素質材料や金属酸化物材料、金属粉、あるいはこれらの複合材料（たとえば金属酸化物粉末表面に炭素質材料を被覆したものなど）を挙げることができる。炭素質材料導電剤としては黒鉛および黒鉛化炭素類、またはカーボンブラックのような低黒鉛性の炭素微粉末、あるいは炭素繊維など結晶質もしくは非晶質の炭素質材料いずれも用いることができ、また2種類以上を併用してもよい。好ましい炭素質材料導電剤は鱗片状黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェ

ンブラックである。鱗片状黒鉛には天然黒鉛と人造黒鉛があるがいずれを用いることもできる。この鱗片状黒鉛は物性値として、面間隔 $d(002)$ が 0.337nm 以下、結晶子サイズ L_c および L_a が 50nm 以上、BET比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均粒子サイズが $1\sim20\mu\text{m}$ 、アスペクト比が2以上の範囲であるものが好ましい。金属酸化物導電剤としては酸化錫、酸化インジウム、酸化チタン、酸化鉛などやこれらの複合酸化物微粒子を用いることができる。

【0010】金属粉を導電剤に用いる場合の金属種としては、構成された電池において化学的に安定な金属であれば何でもよいが、本発明では析出させる金属より安価で比重の小さいものが好ましい。好ましい組み合わせとしてはNi粉末表面にAu、Agを析出させたもの、ステンレス粉末表面にAu、Ag、Cu、Niを析出させたもの等をあげることができる。

【0011】材料の表面上に金属を析出する方法としては、1)無電解メッキによって金属イオンと還元剤の存在下の溶液中で導電剤表面に金属を析出する方法、2)真空蒸着法、スパッタリング法によって導電剤に金属薄膜を形成する方法、3)合金化合物(主に有機金属化合物)を表面修飾あるいは表面に析出させた導電剤を酸化還元分解などの化学反応によって、表面上に金属を析出させる方法(化学分解法)、4)導電剤と金属の超微粉末を混合し機械的に付着させる方法(メカニカルミリング法)などを挙げることができるが、本発明では金属イオンを還元して金属を析出させる1)あるいは3)の方法が好ましい。特に好ましい方法は無電解メッキ法である。無電解メッキは、金属イオンを金属原料を用いて、導電剤の分散する溶液中攪拌下で、金属イオンを還元剤の存在下で還元し、導電剤表面に金属を析出させる方法である。金属が銅の場合を例に取ると無電解銅メッキはたとえば特公平4-53949、特開平2-153077に記載されている。銅原料として硫酸銅、錯化剤にEDTA、還元剤にホルムアルデヒドを用い、液温 $40\sim90^\circ\text{C}$ 、pH $8\sim11$ の条件下で、あらかじめ表面活性化の前処理を施した粉体を分散した硫酸銅とEDTAの水溶液に攪拌下で還元剤を滴下してメッキ反応を進行させる。ニッケルメッキは一般的な酸性無電解ニッケルメッキ液(たとえば塩化ニッケルまたは硫酸ニッケルと次亜リン酸ナトリウムおよびオキシ酢酸ナトリウムまたは酢酸ナトリウムを含むメッキ浴)を用いることができる。銀メッキは、銀原料に硝酸銀、錯化剤にエチレンジアミン、グルタミン酸、還元剤にロッシェル塩などを用い、pH $9\sim13$ の範囲で、導電剤表面に銀をメッキさせることができる。微細な粒子状のAuが導電剤上に析出するようにメッキを行うには、還元剤に糖類を用いてpH 10 以上で行うことができる。この方法は、本発明において特に好ましい金属メッキ法である。この方法で特に好ましい還元剤はデキストリンである。

【0012】本発明において導電性物質に析出させる金属は、導電性物質重量に対して、 $1\sim500$ 重量%の含量で添加され、好ましい添加量は $5\sim200$ 重量%の範囲であり、さらに好ましくは $10\sim100$ 重量%の範囲である。また、析出した金属は微粒子状であって、そのサイズが 10nm 以上、 200nm 以下であることが好ましく、導電剤粒子間で均一に分布しているのが好ましい。また、金属を析出させた導電剤粉末を圧縮したときの抵抗率が析出させる前の導電剤の10分の1以下であることが好ましい。また、電極合剤の抵抗率は金属を析出させていない場合の2分の1以下であることが好ましい。

【0013】また合剤中に、表面に金属を析出させた導電剤に加えて、補助的に別の導電剤を加えることもできる。補助導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、 $2\sim50$ 重量%が好ましく、特に $2\sim30$ 重量%が好ましい。負極材料に炭素質材料を、導電剤に金属を析出させた炭素質導電剤を組み合わせることもできるが、この場合には、金属を析出した導電剤の粒子サイズが負極材料の粒子サイズよりも小さいことが好ましい。

【0014】本発明において好ましい正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物である。その1つは、 Li_xMO_2 (ここで $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Fe}$ から選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属)、 $x=0.02\sim1.2$)で示される化合物である。とくに好ましいのは、コバルトあるいはニッケルの酸化物を主体とする層状構造の活物質である。Mは異種の元素を固溶しているも良く、固溶元素としては上記のM以外にたとえばTi、Ge、Zr、Cr、Fe、Sn、Al、B、Gaなどを挙げることができる。これらの正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Co}_3\text{Fe}_{1-x}\text{O}_2$ 、(ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$)を挙げることができる。

【0015】正極活物質として用いられるもう1つは、 $\text{A}(\text{B}_2)_4\text{O}_4$ 型のスピネル構造を持つ LiMn_2O_4 系酸化物である。 LiMn_2O_4 系酸化物として好ましいものとしては、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $c=1.6\sim1.96$)をあげることができる。更には一般式 $\text{Li}_{1-y}(\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ ($0< x<1.7$ 、 $0\leq y<0.7$)、または $\text{Li}_{1-y}(\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ ($0< x<1.0$ 、 $0\leq y<0.5$)で示されるような非化学量論的組成をもち欠陥を含む構造の化合物も含まれる。これらの例としては、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ あるいはスピネル構造表示で $\text{Li}[(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_4]$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 LiMnO_2 あるいは Li_2Mn

[0021] $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.95}\text{O}_{4.20}$, $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.6}\text{O}_{3.88}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.98}\text{O}_{3.64}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{Mg}_{0.94}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.65}$, $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_{3.68}$, $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$, $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$, $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.5}$, $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.3}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.55}$, $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.5}$, $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.1}\text{A}$

$\text{I}_{0.1} \text{PK}_{0.1} \text{O}_{4.65}, \text{Sn}_{1.3} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{O}_{4.63}, \text{Sn}_{1.1} \text{Al}_{0.4} \text{PCs}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{F}_{0.2} \text{O}_{4.61}$

【0022】 $\text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.4} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.4} \text{Al}_{0.7} \text{B}_{0.3} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.1} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{O}_{2.11}, \text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.3} \text{O}_{2.25}, \text{SnSi}_{0.7} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{O}_{2.95}, \text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.95}, \text{SnSi}_{0.7} \text{Al}_{0.4} \text{B}_{0.7} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.7}, \text{SnSi}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.02}, \text{SnSi}_{0.6} \text{Al}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.7} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.8} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Al}_{0.8} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.11}, \text{SnSi}_{0.8} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Ba}_{0.1} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{2.7}, \text{SnSi}_{0.8} \text{Ca}_{0.2} \text{O}_{2.8}, \text{SnSi}_{0.8} \text{P}_{0.2} \text{O}_{2.11}$

【0023】 $\text{Sn}_{1.2} \text{Mn}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.18}, \text{Sn}_{0.9} \text{Fe}_{0.1} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.4} \text{Ca}_{0.1} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{2.18}, \text{Sn}_{0.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.25}, \text{Sn}_{0.7} \text{Ge}_{0.7} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.4} \text{O}_{2.35}, \text{Sn}_{0.8} \text{Mn}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.35}, \text{Sn}_{0.2} \text{Mn}_{0.8} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.35}, \text{Sn}_{0.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{O}_{2.35}, \text{Sn}_{0.5} \text{Ge}_{0.8} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{2.35}$

【0024】 $\text{SnSi}_{0.3} \text{B}_{0.2} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.7} \text{B}_{0.1} \text{O}_{2.95}, \text{SnSi}_{0.7} \text{B}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.9}, \text{SnSi}_{0.7} \text{B}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{2.7}, \text{Sn}_{0.3} \text{Si}_{0.7} \text{B}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{2.5}, \text{Sn}_{0.3} \text{Si}_{0.6} \text{B}_{0.2} \text{Al}_{0.1} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{2.65}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.18}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.9}, \text{Sn}_{0.3} \text{Si}_{0.7} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{2.7}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{2.7}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{2.35}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.7} \text{P}_{0.3} \text{Al}_{0.1} \text{O}_{2.1}, \text{SnSi}_{0.5} \text{B}_{0.1} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.55}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{P}_{0.2} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.7}, \text{Sn}_{0.8} \text{Si}_{0.5} \text{B}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Zr}_{0.1} \text{O}_{2.5}$

【0025】上記金属酸化物負極材料と共に用いることができる負極活性物質あるいは負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金などリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素質化合物（例えば、特開昭58-209、864、同61-214、417、同62-88、269、同62-216、170、同63-13、282、同63-24、555、同63-121、247、同63-121、257、同63-155、568、同63-276、873、同63-31

4、821、特開平1-204、361、同1-221、859、同1-274、360など）、あるいはSi微粉末や炭素材料中に担持したSiなどSi系材料があげられる。

【0026】正極と負極の電極合剤には、導電剤のほか結着剤やフィラーなどを添加することができる。結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、2〜30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0027】二次電池の製造に用いられる非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1、3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23、973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4、170）、ジオキサラン誘導体（特開昭62-15、771、同62-22、372、同62-108、471）、スルホラン（特開昭62-31、959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44、961）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290、069、同62-290、071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32、872）、ジエチルエーテル（特開昭63-62、166）、1、3-プロパンサルトン（特開昭63-102、173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{13}$ （特開昭57-74、974）、低級脂肪族カルボン酸リチウム（特開昭60-41、773）、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭60-247、265）、クロロポランリチウム（特開昭

61-165, 957)、四フェニルホウ酸リチウム(特開昭61-214, 376)、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ で表されるフルオロスルホン酸(n は6以下の正の整数)、 $\text{LiIN}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_n$ ($\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ で表されるイミド塩(m, n はそれぞれ6以下の正の整数)、 $\text{LiIC}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_n$ ($\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ で表されるメチド塩(p, q, r はそれぞれ6以下の正の整数)などの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよびあるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCl 、 SO_2 、 LiClO_4 、 LiBF_4 およびあるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよびあるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4、0.6、0.6/0.4(1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6、0.6/0.4)が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0028】また、電解液の他に次の様な有機固体電解質も用いることができる。たとえばポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー(特開昭63-135447)、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー(特開昭62-254, 302、同62-254, 303同63-193, 954)、イオン解離基を含むポリマーと上記非アロトン性電解液の混合物(米国特許第4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117)、リン酸エステルポリマー(特開昭61-256, 573)が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある(特開昭62-278, 774)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1, 768)も知られている。

【0029】二次電池に用いるセパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として有用な範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μm が用いられる。電解質にポリマーなどの固体電解質が

用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねる場合がある。

【0030】充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン(特開昭49-108, 525)、トリエチルフォスファイト(特開昭47-4, 376)、トリエタノールアミン(特開昭52-72, 425)、環状エーテル(特開昭57-152, 684)、エチレンジアミン(特開昭58-87, 777)、 n -グライム(特開昭58-87, 778)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87, 779)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214, 281)、硫黄(特開昭59-8, 280)、キノニンイミン染料(特開昭59-68, 184)、 N -置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダゾリジノン(特開昭59-154, 778)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205, 167)、四級アンモニウム塩(特開昭60-30, 065)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41, 773)、ピロール(特開昭60-79, 677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89, 075)、三塩化アルミニウム(特開昭61-88, 466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161, 673)、トリエチレンホスホンアミド(特開昭61-208, 758)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80, 976)、モルフォリン(特開昭62-80, 977)、カルボニル基を持つアリール化合物(特開昭62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575)、環性の三級アミン(特開昭62-217, 578)、オイル(特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269)などが挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36, 632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134, 567)。

【0031】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 Al-Cd 合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされ

たもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、5~100 μ mのものが用いられる。

【0032】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。コインやボタンでは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状にプレスされて用いられる。また、シート、シリンダー、角では、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、脱水、プレスされて用いられる。その塗布厚みは、電池の大きさにより決められるが、乾燥後の圧縮された状態で10~500 μ mが特に好ましい。本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット（ハムトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン、ヘビジャー、ハンディタミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ホータブルCD、ミニデスク、電気シェーバー、電子辞書、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需品、宇宙用として用いることができる。また太陽電池と組み合わせることもできる。以下に電池作製の実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】

【実施例】実施例1

導電剤への金属の析出

①鱗片状黒鉛への銀の析出： ロンザ製KS-6グラファイト粉末（粒子サイズ約3 μ m）50gを分散剤を含む水4000mlに分散し、還元剤としてデキストリン118gを加えて溶解し、NaOH溶液でpHを12以上にした。これを60℃に加熱し、攪拌しながら3%の硝酸銀水溶液をゆっくり添加し、KS-6粒子表面に無電解銀メッキを施した。濾過、水洗後乾燥し、得られた粉末のAg量はKS-6に対し、25重量%であった。走査型電子顕微鏡で観察したところ、50nm前後のAg微粒子がKS-6粒子の表面に析出していた。この重量比率ではAgはKS-6粒子の全面を覆っておらず、部分的にAg微粒子が凸状に析出していた。SEM観察からその析出Ag微粒子数の導電剤粒子間分布を求めたところ、相対変動係数が35%であった。この導電剤をE-1とした。またこの導電剤粒子E-1をペレット状

に成型しその抵抗率を測定したところ、KS-6グラファイト粉末のみを用いて成型したペレットの抵抗率の約3分の1であった。導電剤E-1を以下で述べる電極の導電剤として用いた。

【0034】②アセチレンブラックへの銀の析出： 電気化学工業社製アセチレンブラック粉末（粒子サイズ約30nm）50gに対し、上記①と同様の操作で、無電解銀メッキを行った。得られた粉末のAg析出量はアセチレンブラックに対し、45重量%であった。これを導電剤E-2とし、正極および負極合剤の導電剤として用いた。

【0035】③鱗片状黒鉛への銅の析出： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を20g、錯化剤としてEDTA・4Naを銅に対して1.2当量、ホルムアルデヒドを銅に対して2当量含む、NaOH水溶液（pH10）1000mlにロンザ製KS-6グラファイト粉末50gを分散し、水温を65℃に保ってメッキ反応を開始したのち、反応液のpHを8.5に制御し、続いて3時間メッキ反応を行い、粒子表面に銅をメッキした。粉末をろ過、水洗し、150℃で24時間乾燥させた。メッキされた銅の重量比率は25%であった。これを導電剤E-3とし、負極合剤の導電剤として用いた。

【0036】④鱗片状黒鉛へのニッケルの析出： 塩化ニッケル6g、オキシ酢酸ナトリウム10gおよび次亜リン酸ナトリウム2gを含むニッケルメッキ浴500mlにロンザ製グラファイトKS-6粉末50gを添加し、90℃でメッキ反応を行った。得られたニッケルメッキ粉体のニッケル重量比率はKS-6に対して5.1%であった。これを導電剤E-4とし、負極合剤の導電剤として用いた。

【0037】〔負極材料の合成例、溶融焼成法〕 SnO 6.7、4g、 B_2O_3 17.4g、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 102.8gを混合し、自動乳鉢で十分に粉砕、混合した後、アルミナ製ろつばにセットしてアルゴンガス雰囲気下で1000℃で10時間焼成を行った。焼成後、100℃/分の速度で急冷し、黄色透明ガラス状の負極材料 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_8$ を得た（化合物A-1）。この金属酸化物のX線回折を測定したところ、Cu- α 線の照射下で $2\theta=20\sim35^\circ$ の領域にブロードな回折のバンドを示したが、結晶構造に帰属するシャープな回折線は検出されず、構造がアモルファス（非晶質）であることが判明した。また、Si原料に SiO_2 、Al原料に Al_2O_3 を用いて、アルゴンガス雰囲気下で1200℃で10時間の焼成により、下記のA-2、3非晶質の負極材料を合成した。

SnSiO_3 （化合物A-2）

$\text{Sn}_{0.6}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{7.70}$ （化合物A-3）

A-1~A-3はともにジェットミルを用いて平均粒径7 μ mの無定形の粒子に粉砕した。これらの粒子のBF

T法による比表面積は $0.7 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であった。

【0038】正極活物質の調製の例 LiCoO_2 (化合物C-1)を以下の方法で合成した。 Co_3O_4 、 Co_2O_3 の混合物と炭酸リチウムを Li/Co モル比が1.05となるように混合し、空气中で 600°C で4時間、さらに 880°C で8時間焼成を行った。焼成物を自動乳鉢で粉砕した結果得られた粒子は、粒径がメジアン径で $6 \mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、X線回折によって LiCoO_2 と同定された。この活物質は水分散において $\text{pH}1.0$ 、5を与えた。

【0039】また、正極活物質としてリチウムマンガンコバルト複合酸化物の $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ (C-2)を下記の方法で合成した。粒径 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ (1次粒子、2次粒子を含む)、BET表面積 $40 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ の化学合成二酸化マンガン(CMD、不純物としてそれぞれ1重量%以下の Mn_2O_3 と Mn_2O_4 、および3重量%以下の硫酸塩と水分、0.5重量%以下の Na 、 K 、 Ca を含む)と平均粒径を $1 \sim 10 \mu\text{m}$ に粉砕した水酸化リチウム、および炭酸コバルトを上記化学式の化学量論量比で混合し、混合物を、 600°C で4時間加熱処理した後に、 650°C から 750°C の範囲で温度条件を変えて18時間空气中で焼成した。最終焼成物を室温まで徐冷して粉砕した結果、得られた粒子は、レーザー式粒度分布測定により一次粒子の平均メジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ であり、二次粒子の粒径は $10 \mu\text{m}$ であった。BET法比表面積は $2 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であった。構造と組成をICPとX線回折で同定した結果、焼成物はスピネル結晶型構造の $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ であり、Cu- α 線をを用いたX線回折における $2\theta=36$ の回折ピークの半値幅はおよそ 0.3° であり、その強度は $2\theta=18.6$ のピークに対して27%の値であった。また結晶のa軸の格子定数は 8.22 \AA であった。また、焼成物中には微量の LiMnO_2 が混入されていることもわかった。この焼成物5gを 100 ml の純水に分散して pH を測定した結果、8.0であった。

【0040】ニッケルを含む複合酸化物 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (化合物C-3)は次の方法で合成した。原料に硝酸リチウム、炭酸ニッケル、四三酸化コバルトおよび水酸化アルミニウムを用い、これらを十分に混合した後、酸素雰囲気下、 750°C で15時間焼成した。生成物はX線回折により同定、確認した。

【0041】電極合剤シートの作製例 負極材料として化合物A-1を7.7重量%、金属をメッキした導電剤E-1を1.8重量%、結着剤としてポリフ化ビニリデン4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで10,000回転で10分以上混練し、負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。塗布シートを乾

燥、プレスした結果、乾膜の塗布量はおよそ $65 \text{ g}/\text{m}^2$ 、塗布膜の厚みはおよそ $30 \mu\text{m}$ であった。次に、負極材料層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウムの1:4 (重量比)の混合物からなる保護層 (平均厚さ $5 \mu\text{m}$)を塗設し、表面保護層付きの負極シートを作製した。同様にして、導電剤E-2〜E-4を用い、負極材料として化合物A-2あるいはA-3を組み合わせて用い負極シートを作製した。また、比較例として導電剤に金属を析出させていないKS-6を用いた以外は上記と同様に調製した合剤、および銀粉を導電剤に用いた以外は上記と同様に調製した合剤 (それぞれ化合物A-1使用)を用いてそれぞれ負極シート作製した。

【0042】正極活物質の化合物C-1を93重量%、導電剤としてアセチレンブラック(ABと略記)を3重量%、結着剤としてポリフ化ビニリデンを1重量%とアクリレート系ポリマー2重量%からなる混合物に1重量%のカルボキシメチルセルロースを含む水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウムフイルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量は $280 \text{ g}/\text{m}^2$ 、塗布膜の厚みはおよそ $100 \mu\text{m}$ であった。また正極活物質C-2を用いる以外上記と同様にして正極シートを作製した。正極活物質C-3を用いる場合は、C-3を93重量%、ABを3重量%、ポリフ化ビニリデンを4重量%の割合でN-メチル-2-ピロリドンとともに混合し、得られたスラリーを上記と同様にアルミニウム箔に塗布し、正極シートを得た。

【0043】(シリンダー型電池の作製例)厚さ $35 \mu\text{m}$ の金属Li箔を幅 5 mm 長さ 37 mm の断片に裁断し、露点 -60°C の乾燥空气中で、上記の負極材料A-1〜3を塗布した負極シートの両面の表面保護層の上に、 2 mm の規則的間隔を置いて圧着ローラーを用いて付着させた。負極シートへのLi析出量は重量としておよそ 110 mg であった。上記の正極シートを 35 mm の幅に裁断し、負極シートを 37 mm の幅に裁断して、シートの末端にそれぞれアルミニウム、ニッケルのリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C の乾燥空气中で 150°C で2時間脱水乾燥した。第1図の電池断面図に示したように、脱水乾燥済みの正極シート、セパレーターとして多孔性ポリエチレンフィルム、脱水乾燥済みの負極シート、そしてセパレーターの順でこれらを積層し、巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回電極群(2)をニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(1) (負極端子を兼ねる)に収納した。この電池缶の中に電解質として 1 mol/l の LiPF_6 (エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの2:2:6 (体積比)混合液)を注入した。正極端子を有する電池蓋(6)をガスケット(5)を介してかしめて直径 14 mm 高さ 50 mm の円筒型電池を作製した。なお、正極端子(6)は正極シートと、

電池缶(1)は負極シートとあらかじめリード端子により接続し、電池内の封口部には圧力感応弁体(61)、電流遮断体(62)、PTC素子(63)を設けた。以上のようにして、本発明の金属を析出した導電剤E-1～E-4、あるいは比較例としてKS-6、銀粉を用い、負極材料としてA-1～A-3、正極活物質としてC-1～C-3をそれぞれ選択して組み合わせたシリンダー型電池を作製した。

【0044】以上のように作製した電池は負極材料に塗布シート保護層上のリチウムが電気化学的に挿入されるプロセスが完成されていない電池前駆体である。そこで、負極活物質前駆体にリチウムを挿入させて負極活物質に変換し、電池前駆体を充放電サイクル可能な二次電池とするための操作を、以下のように実施した。電池前駆体を、室温で12時間放置後、0.1Aの一定電流のもとで1時間予備充電を行い、次いで50℃のもとで10日間エージングを実施した。このエージングの工程で、負極上に担持したLiのほとんど溶解し、負極活物質前駆体の中に挿入されたことを確認した。この電池を

表1

電池 番号	正極 活物質	負極 材料	導電剤	ハイレート放電 効率(%)	0.2C放電容量 相対値
1	C-1	A-1	E-1	93	103
2	C-1	A-2	E-1	92	102
3	C-1	A-3	E-1	93	102
4	C-2	A-1	E-1	91	93
5	C-2	A-2	E-1	90	92
6	C-3	A-1	E-1	92	115
7	C-1	A-1	E-2	94	103
8	C-1	A-1	E-3	91	102
9	C-2	A-1	E-3	90	92
10	C-1	A-1	E-4	92	102
11	C-2	A-1	E-4	91	93
12	C-3	A-1	E-4	91	115
比較1	C-1	A-1	KS-6	85	100
比較2	C-1	A-1	Ag	75	86

【0047】表1の結果から、本発明に記載する表面に金属析出を施した導電剤を電極の合剤層中に含有するリチウムイオン二次電池が、ハイレート放電効率と容量の点において優れた性能を示すことがわかる。なお、本発明のリチウムイオン二次電池は、C-1を用いた正極と、A-1と導電剤E-1を用いた負極を組み合わせた場合、およびC-1、A-3とE-3の組み合わせの場合、室温での充放電のサイクル特性として、それぞれ100サイクル当たり9.2%および9.1%の放電容量維持率を示した。

【0048】実施例2

導電剤E-1について導電剤量を12重量%に減らし、その分、負極材料の化合物A-1を83重量%に増やした合剤を実施例1と同様にして調製し、その負極シート

活性化のために、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で室温下で4.2Vまで充電を行った。さらに、充電状態で電池を55℃に保持し、3日間エージングを実施した。これらの電池を、充電終止電圧4.2V(開回路電圧(OCV))、放電終止電圧2.8V(回路電圧)、の条件で定電流で繰り返し充放電させてサイクルさせた。このとき、電池を $2\text{mA}/\text{cm}^2$ (本電池では0.2C相当)の電流密度で充電した後に、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ (本電池では1.0C相当)の放電電流で与える容量(Ah)と $2\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2C)の放電電流で与える容量の比を求め、これをハイレート放電効率(%)として評価した(ただし1Cは1時間で電池の公称容量を放電するのに相当する電流の値を示す)。

【0045】上記のリチウムイオン二次電池について、正極活物質と負極材料の組み合わせを変えた条件で、測定されたハイレート効率および0.2Cの放電における容量(比較1の電池の容量を100としたときの相対値)を表1に示した。

【0046】

を作製した。正極シートには実施例1の化合物C-1を用いて、実施例1と同様にしてシリンダー電池を作製した。この電池の0.2C放電容量は実施例1の比較1を100とした時の相対値として106であり、ハイレート放電効率は91%を示した。

【0049】実施例3

負極材料として炭素材料を用いた例を下記に説明する。負極にはメソフェーズ小球体を2800℃で黒鉛化したものを用い、これに重量比率10%の本発明の導電剤(実施例1のE-1)と結着剤として重量比率3%のステレン・ブタジエンゴムおよび2重量%のポリフッ化ビニリデンを加えて混合し、カルボキシメチルセルロースを1重量%含む水に懸濁させて合剤スラリーを得た。これを18μmの銅フィルムの両面に塗布し、乾燥後、ブ

レスして負極シートを得た。

【0050】正極活物質として実施例1のC-1を用い、導電剤としてアセチレンブラックを重量比率で3%、ポリテトラフルオロエチレンを7重量%を加えて、カルボキシメチルセルロース1重量%含む水に懸濁させて合剤スラリーを得た。これを厚さ20 μ mのアルミフィルムに塗布し、乾燥後、プレスして正極シートを得た。

【0051】シリンダー電池作製は、負極シートに金属Liを付着し、おおよび電解液溶媒にエチレンカーボネートとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートを体積比30:15:15:10で混合したものをを用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0052】この電池を、実施例1と同様の条件で充放電し、ハイレート放電効率を求めたところ、93%を示した。これは負極の導電剤に本発明のE-1の代わりに金属を析出させていないKS-6を用いて同様に作製したシリンダー電池のハイレート効率91%を上回り、炭素材料を主とした負極でも効果があることがわかった。この電池の0.2Cの放電容量は実施例1の比較1を1

00とした時の相対値として88であった。

【0053】

【発明の効果】リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極、リチウムを挿入可能な負極材料と、非水電解質によって構成され、負極の導電剤が、表面に金属を析出したことを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池を用いることにより、電池容量とハイレート放電特性およびサイクル性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製したシリンダー型二次電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 負極端子を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群（正極、セパレーター、負極）
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 ガスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 61 圧力感応弁体
- 62 電流遮断体
- 63 PTC素子

【図1】



